

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 juillet 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/069413 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **H01M 4/86**,
8/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003092

(22) Date de dépôt international :
2 décembre 2004 (02.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0314730 16 décembre 2003 (16.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

MARSACQ, Didier [FR/FR]; 12, rue Jean Prévost,
F-38000 Grenoble (FR). **ROUX, Christel** [FR/FR]; La
Terrasse, F-38210 Saint-Quentin-Sur-Isère (FR). **PER-
RIN, Max** [FR/FR]; 22, allée du Montpertuis, F-38120 Le
Fontanil Cornillon (FR). **BRUNEA, John, A.** [FR/BE];
14, avenue Beau-Séjour, B-1180 Uccle (BE).

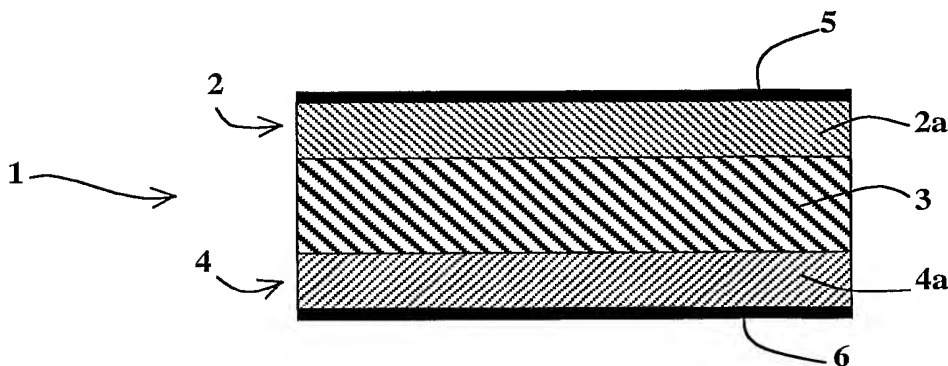
(74) Mandataires : **HECKE, Gérard** etc.; Cabinet Hecke,
WTC Europole, 5, place Robert Schuman, BP 1537,
F-38025 Grenoble Cédex 1 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ALKALI FUEL CELL UNAFFECTED BY CARBONATATION

(54) Titre : PILE A COMBUSTIBLE ALCALINE INSENSIBLE A LA CARBONATATION



(57) Abstract: The invention relates to an alkali fuel cell comprising a solid stack consisting of a first electrode (2), a solid membrane (3) conducting hydroxide ions, and a second electrode (4), each electrode (2, 4) comprising an active layer (2a, 4a) that is in contact with the solid membrane (3). The material of the active layer (2a, 4a) of each electrode (2a, 4) comprises at least one catalytic element, an electronic conductive element, and an element conducting hydroxide ions. The element that conducts hydroxide ions is a styrenic polymer having a quaternary ammonium function, and a hydroxide ion OH⁻ is associated with each quaternary ammonium function. One such alkali fuel cell is unaffected by carbonatation and maintains good electrochemical performances.

(57) Abrégé : Une pile à combustible alcaline comprend un empilement solide constitué d'une première électrode (2), d'une membrane solide (3) conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode (4), chaque électrode (2, 4) comportant une couche active (2a, 4a) en contact avec la membrane solide (3). Le matériau constituant la couche active (2a, 4a) de chaque électrode (2a, 4) comporte au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes. L'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère à motif styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire et un ion hydroxyde OH⁻ est associé à chaque fonction ammonium quaternaire. Une telle pile à combustible alcaline est insensible à la carbonatation et conserve de bonnes performances électrochimiques.



WO 2005/069413 A1



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Pile à combustible alcaline insensible à la carbonatation.

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne une pile à combustible alcaline comprenant un empilement solide constitué d'une première électrode, d'une membrane solide conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode, chaque électrode comportant une couche active en contact avec la membrane solide.

État de la technique

Les piles à combustible alcalines connues, aussi appelées AFC ("Alkaline Fuel Cell"), sont généralement constituées de deux électrodes et d'un électrolyte échangeur d'ions hydroxydes, le plus souvent sous forme liquide. Elles sont particulièrement intéressantes car elles présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux piles à combustible échangeuses de protons également appelées piles de type PEMFC ("Proton Exchanged Membrane Fuel Cell"). Ainsi, la cinétique de réduction de l'oxygène est plus élevée pour des piles de type AFC que pour des piles de type PEMFC et, contrairement aux piles de type PEMFC, il est possible d'utiliser des catalyseurs en matériau non-noble pour les électrodes d'une pile de type AFC. De plus, l'électrolyte liquide alcalin est un meilleur conducteur ionique que les membranes échangeuses de protons et les piles de type AFC présentent des densités d'énergie volumique et massique accessible plus élevées que les piles de type PEMFC.

Cependant, en fonctionnant avec de l'air, les performances des piles de type AFC sont généralement réduites par un phénomène de carbonatation de l'électrolyte liquide dû au dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air. En effet, lors du fonctionnement de la pile de type AFC, du CO_2 se dissout dans l'électrolyte liquide alcalin, ce qui entraîne la formation et la précipitation de carbonate de potassium. Ce phénomène entraîne une réduction de la valeur de pH de l'électrolyte alcalin, une diminution de la cinétique des réactions électrochimiques au niveau des électrodes et une altération des performances des électrodes. De plus, les piles de type AFC à électrolyte liquide nécessitent généralement un système de gestion de l'électrolyte liquide corrosif qui peut s'avérer être complexe et encombrant. Il est, enfin, très difficile d'employer des combustibles liquides avec les piles de type AFC car de tels combustibles ont tendance à diffuser à travers l'électrolyte liquide.

Pour remédier à ces inconvénients majeurs, il a été proposé d'exploiter l'affinité de certaines membranes polymères pour les liquides alcalins telles que la potasse ou la soude, de manière à constituer un gel alcalin solide destiné à remplacer l'électrolyte liquide des piles de type AFC. La présence d'une phase liquide au sein de ce gel favorise, en effet, la formation de zones de point triple. On entend par zone de point triple, une zone dans la pile à combustible alcaline permettant, à la fois, une conduction électronique, une conduction ionique et une réaction catalytique. Ainsi, Z. Ogumi et al. dans l'article "Preliminary Study on Direct Alcohol Fuel Cells Employing Anion Exchange Membrane" (Electrochemistry, Technical Paper, N°12, pages 980 à 983, 2002) proposent d'utiliser, dans une pile à combustible alcaline fonctionnant avec de l'alcool, une membrane échangeuse d'ions hydroxydes composée d'une chaîne de structure polyoléfine sur laquelle sont liés des groupes "ammonium quaternaire". La membrane échangeuse d'ions hydroxydes est imprégnée d'un électrolyte liquide comportant de l'éthylène glycol et du méthanol dissous dans une solution

aqueuse comportant 1 mol.dm^{-3} de potasse de manière à former des zones de point triple au niveau des électrodes constituées par du carbone et du platine. La présence d'un électrolyte sous forme liquide induit, cependant, un phénomène de carbonatation.

5

E. Agel et al. ont tenté, dans l'article "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells" (Journal of Power Sources, 101 (2001) 267-274), d'utiliser des membranes conductrices anioniques polymères sans ajout d'un électrolyte liquide alcalin. La conduction ionique est obtenue par réticulation du polymère à l'aide d'un agent de quaternisation. Cependant, malgré la bonne stabilité chimique et thermique d'une telle membrane, elle présente une faible conduction ionique sans ajout d'un électrolyte liquide alcalin. Il est, alors, nécessaire d'ajouter un liquide alcalin aux interfaces entre les électrodes et la membrane pour favoriser l'apparition de zones de point triple, le liquide alcalin impliquant alors un phénomène de carbonatation dans la pile à combustible alcaline, ce qui diminue alors les performances de ladite pile.

5

Objet de l'invention

0

L'invention a pour but de réaliser une pile à combustible alcaline insensible au phénomène de carbonatation lors d'un fonctionnement avec de l'air, tout en présentant de bonnes performances et, plus particulièrement, une conduction ionique élevée.

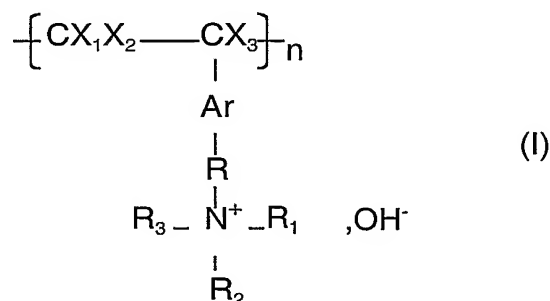
5

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le matériau constituant la couche active de chaque électrode comporte au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes, l'élément conducteur d'ions hydroxydes étant un polymère à motif

vinylaromatique comportant une fonction ammonium quaternaire et des contre-ions hydroxydes OH⁻ étant associés aux ammoniums quaternaires du polymère.

Plus particulièrement, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère à motif styrénique et des contre-ions hydroxydes OH⁻ sont associés aux ammoniums quaternaires du polymère.

Selon un développement de l'invention, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère ayant la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- X₁ et X₂ sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,

- X₃ est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor, un alkyle et un alkyle perfluoré,

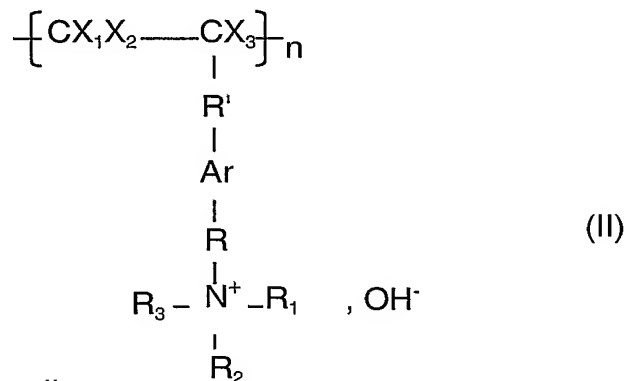
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,

- R est choisi parmi -CH₂- et -(CF₂)_{n1}-CH₂-, avec n1 compris entre 1 et 10, le groupement alkyle -CH₂- de R étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,

- R₁, R₂ et R₃ sont respectivement des groupements alkyles, aryles ou alkyles-aryles, identiques ou distincts,

- et n est un nombre entier.

Selon un autre développement de l'invention, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère de formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,
- X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor, un alkyle et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ ou $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$ avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R' est choisi parmi le groupe comprenant l'oxygène, le groupement $-\text{O}-\text{CF}_2$, et $-(\text{CF}_2)_{n2}-$ avec $n2$ compris entre 1 et 10,
- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles, aryles ou alkyles-aryles, identiques ou distincts;
- n est un nombre entier.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention

donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

Les figures 1 et 2 représentent respectivement des vues schématiques en coupe de premier et second modes de réalisation d'une pile à combustible alcaline selon l'invention.

Les figures 3 et 4 représentent le comportement électrochimique d'une pile à combustible alcaline à électrolyte liquide selon l'art antérieur, respectivement lors de sa mise en route et après 48 heures de fonctionnement.

La figure 5 représente l'évolution du comportement électrochimique d'une pile à combustible alcaline selon l'invention dans le temps.

Description de modes particuliers de réalisation.

Comme représentée à la figure 1, une pile à combustible alcaline 1 selon l'invention comprend au moins un empilement solide constitué d'une première électrode 2, d'une membrane solide 3 conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode 4, des premier et second collecteurs de courant 5 et 6 étant respectivement disposés sur les première et seconde électrodes 2 et 4. Les première et seconde électrodes 2 et 4 comportent respectivement des première et seconde couches actives 2a et 4a en contact avec la membrane solide 3 et éventuellement des première et seconde couches de diffusion 2b et 4b, comme représenté à la figure 2.

La membrane solide 3 conductrice d'ions hydroxydes est choisie parmi tout type de membrane solide connue pour être apte à conduire des ions hydroxydes. Elle a, de préférence, une conductivité ionique supérieure ou égale à 0,005 S/cm. A titre d'exemple, la membrane solide 3 peut être une membrane constituée d'un film de 50µm d'épaisseur en tétrafluoroéthylène (ETFE), greffé

radiochimiquement par du chlorométhylstyrène, réticulé par du divinylbenzène puis aminé. Les collecteurs de courant sont constitués par tout type de matériau connu dans le domaine des piles à combustible alcalines.

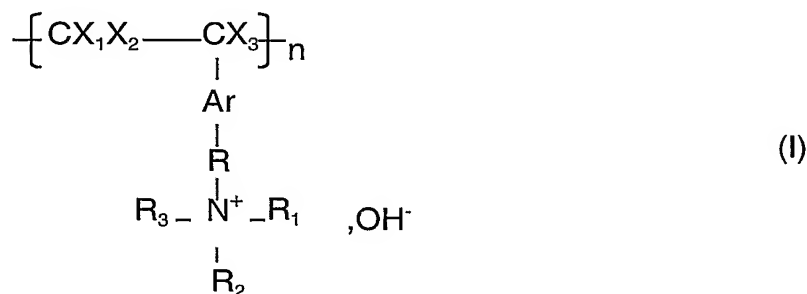
5 Selon l'invention, les première et seconde couches actives 2a et 4a sont chacune constituées par un matériau comportant au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes. Les couches actives ainsi constituées forment alors des zones de point triple, c'est-à-dire des zones où se produisent à la fois une
0 conduction ionique, une conduction électronique et une réaction catalytique, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un liquide alcalin dans la pile à combustible alcaline.

L'élément conducteur électronique est, de préférence, choisi parmi le groupe
5 comprenant du carbone, du nickel, de l'argent, de l'or et du platine tandis que l'élément catalytique peut être en platine, en argent ou en tout autre type de matériau, de préférence non noble et connu pour agir comme catalyseur des réactions électrochimiques mises en jeu dans une pile de type AFC. Dans des modes particuliers de réalisation, l'élément catalytique peut être formé par
10 l'élément conducteur électronique ou bien l'élément conducteur électronique est le support de l'élément catalytique et de l'élément conducteur d'ions hydroxydes et il est sous la forme d'un tissu, d'une mousse ou d'une poudre.

L'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque
15 électrode est un polymère à motif vinylaromatique comportant une fonction ammonium quaternaire et des contre-ions hydroxydes OH^- sont associés aux ammoniums quaternaires du polymère. Le polymère à motif vinylaromatique peut être un homopolymère formé à partir d'un seul monomère vinylaromatique ou bien un copolymère formé à partir d'un monomère vinylaromatique et d'au

moins un autre monomère. Plus particulièrement, l'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active est un polymère à motif styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire et des contre-ions hydroxydes OH⁻ sont associés aux ammoniums quaternaires du polymère. On entend, par polymère à motif styrénique, une chaîne principale carbonée se répétant n fois et comportant au moins deux carbones reliés entre eux par une liaison covalente simple, une chaîne latérale comportant au moins un cycle aromatique étant rattachée à ladite chaîne principale carbonée. De plus, les contre-ions hydroxydes associés aux ammoniums quaternaires du polymère, permettent d'assurer la conduction ionique d'une électrode vers une seconde électrode à travers la membrane solide conductrice d'ions hydroxydes.

Selon un mode particulier de réalisation, l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère ayant la formule générale (I) suivante :



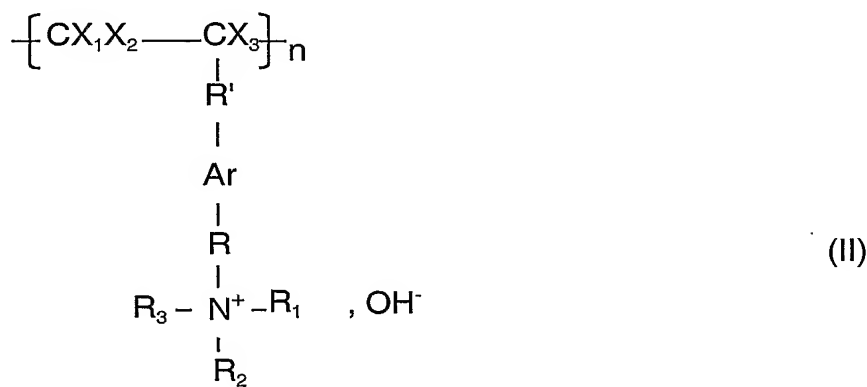
dans laquelle :

- X₁ et X₂ sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor tandis que X₃ est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor, un alkyle et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- R est choisi parmi -CH₂- et -(CF₂)_{n1}-CH₂-, avec n1 compris entre 1 et 10, le groupement alkyle -CH₂- de R étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,

- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles, aryles ou alkyles-aryles, identiques ou distincts,
- et n est un nombre entier.

5 Ainsi, dans chaque motif styrénique de la formule générale (I), la chaîne latérale, rattachée à la chaîne principale carbonée $CX_1X_2-CX_3$ par le cycle aromatique carboné Ar, comporte à son extrémité libre une fonction ammonium quaternaire " $-N^+R_1R_2R_3$ ", un groupement R étant disposé entre le cycle aromatique carboné Ar et la fonction ammonium quaternaire.

0 Dans une variante de réalisation, l'élément conducteur d'ions hydroxydes peut également être un polymère ayant la formule générale (II) suivante:

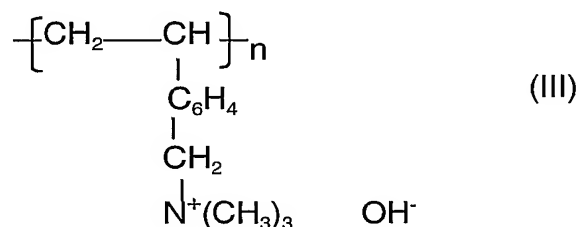


La formule générale (II) ne diffère de la formule générale (I) que par le fait qu'un groupe R' est disposé entre le groupe Ar et la chaîne principale $-(CX_1X_2-CX_3)-$, le groupe R' étant choisi parmi le groupe comprenant l'oxygène, le groupement $-O-CF_2$, et $-(CF_2)_{n2}-$ avec $n2$ compris entre 1 et 10.

La présence de l'élément conducteur d'ions hydroxydes dans la couche active de chaque électrode permet d'obtenir à la fois une conduction ionique, une conduction électronique et un effet catalytique au sein de la pile à combustible, la rendant ainsi insensible au phénomène de carbonatation. De plus, l'élément

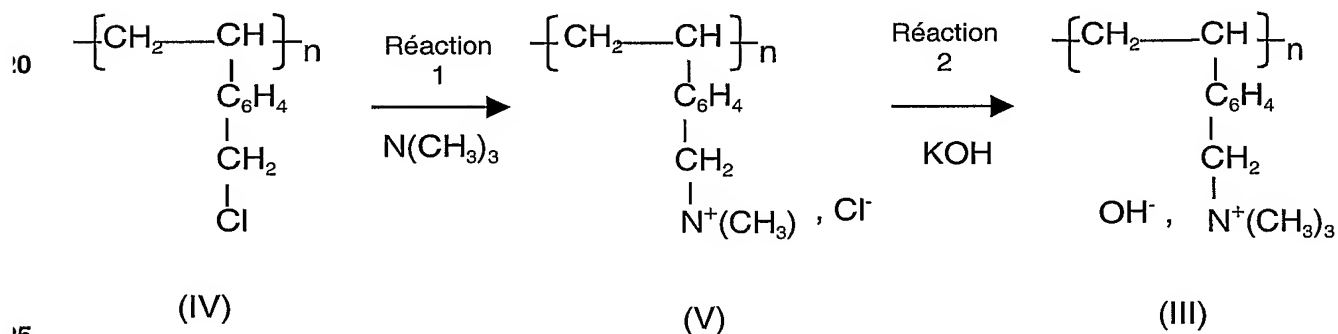
conducteur d'ions hydroxydes assure la continuité ionique entre la membrane solide et l'élément catalytique de chaque électrode et il permet la diffusion des combustibles vers l'élément catalytique.

5 A titre d'exemple, l'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque électrode peut être le polymère de formule semi-développée suivante (III) :



Le groupement $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ peut être indifféremment placé en position ortho, 5 méta ou para sur chaque groupe aromatique $-\text{C}_6\text{H}_4-$ du polymère.

Il est, de préférence, réalisé selon le schéma réactionnel suivant :



Ainsi, lors d'une première réaction (réaction 1), le composé de formule (V) est réalisé à partir de triméthylamine ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$) et d'un précurseur soluble de formule semi-développée (IV) appelé polyvinylbenzochlorure (PVBC), de

manière à remplacer l'atome de chlore du précurseur de formule semi-développée (IV) par la fonction ammonium quaternaire $N^+(CH_3)_3$ et le contre-ion Cl^- . Le contre-ion Cl^- du composé de formule semi-développée (V) est ensuite remplacé, lors de la réaction 2, par un ion hydroxyde OH^- de manière à former le composé de formule semi-développée (III) constituant l'élément conducteur d'ions hydroxydes de la couche active de chaque électrode.

Ainsi, à titre d'exemple, un premier procédé de fabrication de la couche active d'une électrode consiste à imprégner un élément catalytique sous forme solide par une solution comportant le précurseur soluble de formule semi-développée (IV). Durant cette étape, le précurseur de formule (IV) se dépose sur chaque grain de l'élément catalytique, puis l'ensemble réagit avec une triméthylamine pour former le composé de formule semi-développée (V), selon la réaction 1. Le composé de formule semi-développée (V), contenant la fonction ammonium quaternaire, subit ensuite un traitement dans une base selon la réaction 2, puis dans de l'eau distillée de manière à obtenir le composé de formule (III).

Dans un second procédé de fabrication de la couche active, l'élément catalytique sous forme de grains peut être dispersé dans un solvant. Une étape de mélange permet ensuite de mettre en contact l'élément catalytique et le précurseur soluble de formule (IV). Le précurseur soluble de formule (IV) est tout d'abord mis en solution dans un solvant identique à celui dans lequel a été dispersé l'élément catalytique. Au cours de l'étape de mélange, l'ensemble forme alors une dispersion dans laquelle le précurseur soluble de formule semi-développée (IV) se dépose sur chaque grain de l'élément catalytique. La dispersion est ensuite utilisée pour former la couche active, selon tout type de moyens connus pour réaliser des électrodes de piles à combustible. La couche active ainsi formée est immergée successivement dans une solution contenant

du triméthylamine (réaction 1) puis dans une solution basique (réaction 2) et dans de l'eau distillée de manière à former l'élément conducteur d'ions hydroxydes ayant la formule semi-développée (III). Dans une variante de réalisation, la réaction 1 subit par le précurseur de formule (IV) peut être
5 réalisée avant l'étape de mélange, de sorte que l'élément catalytique soit mis directement en contact avec le composé de formule (V).

Selon une autre variante de réalisation, l'élément catalytique associé au précurseur de formule (IV) peut être déposé sur la membrane solide, avant que
10 les réactions 1 et 2 ne soient réalisées. La membrane sur laquelle est déposée l'élément catalyseur est alors appelée une membrane de type CCM ("Catalyst Coated Membrane"). Il peut, également, être appliqué sur la couche de diffusion de l'électrode, qui est, par exemple, poreuse ou fibreuse et qui forme une électrode de type GDE ("Gaz Diffusion Electrode"). Le précurseur de formule
15 (IV) peut également être réticulé au moyen de monoamines ou de diamines, de manière à former un liant réticulé.

Ainsi, la présence au sein de la couche active des électrodes d'un tel élément conducteur d'ions hydroxydes et d'une membrane solide échangeuse d'ions
20 hydroxydes permet d'obtenir un ensemble électrode-membrane-électrode solide performant, sans ajout de liquide alcalin, évitant ainsi le phénomène de carbonatation. Ceci permet de réaliser une pile à combustible alcaline présentant de bonnes performances tout en étant insensible au phénomène de carbonatation lors d'un fonctionnement avec de l'air.

En effet, comme représenté aux figures 3 à 5, les performances électrochimiques d'une pile à combustible alcaline à électrolyte liquide selon l'art
25 antérieur (figures 3 et 4), ont été comparées à celles d'une pile à combustible alcaline selon l'invention (figure 5). Les performances électrochimiques de

chaque pile sont représentées par les courbes "A" et "B" représentant respectivement l'évolution de la tension E en fonction de l'intensité I et l'évolution de la puissance P en fonction de l'intensité I.

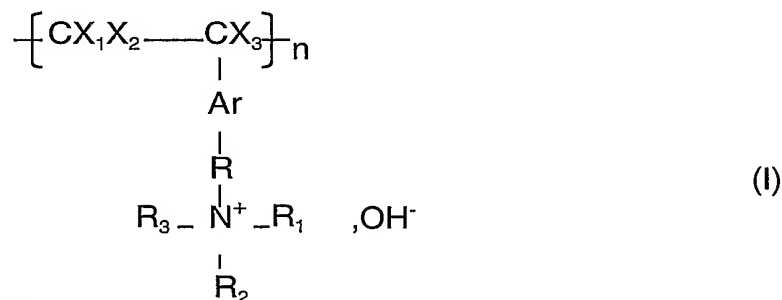
- 5 Ainsi, les courbes A1 et A2 de la pile à combustible alcaline selon l'art antérieur représentent l'évolution de la puissance électrochimique de la pile en fonction de l'intensité, respectivement lors de la mise en route de la pile et après 48 heures de fonctionnement. Les deux courbes A1 et A2 montrent que la puissance maximale obtenue passe de 50 mW/cm² à environ 2mW/cm² après
0 48 heures de fonctionnement, ce qui indique la présence d'une carbonatation de l'électrolyte alcalin. A la figure 5, l'ensemble des courbes A3 à Ai représente chacune la puissance en fonction de l'intensité pour différentes durées de fonctionnement de la pile à combustible alcaline. Les courbes A3 à A1 montrent que la puissance maximale de la pile à combustible alcaline selon l'invention
5 reste stable dans le temps. La pile selon l'invention ne subit donc pas de phénomène de carbonatation au cours de son fonctionnement, contrairement à la pile à combustible alcaline selon l'art antérieur.

Revendications

1. Pile à combustible alcaline comprenant un empilement solide constitué d'une première électrode (2), d'une membrane solide (3) conductrice d'ions hydroxydes et d'une seconde électrode (4), chaque électrode (2, 4) comportant une couche active (2a, 4a) en contact avec la membrane solide (3), pile (1) caractérisée en ce que le matériau constituant la couche active (2a, 4a) de chaque électrode (2a, 4) comporte au moins un élément catalytique, un élément conducteur électronique et un élément conducteur d'ions hydroxydes, l'élément conducteur d'ions hydroxydes étant un polymère à motif vinylaromatique comportant une fonction ammonium quaternaire et des contre-ions hydroxydes OH⁻ étant associés aux ammoniums quaternaires du polymère.

2. Pile selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère à motif styrénique comportant une fonction ammonium quaternaire et des contre-ions hydroxyde OH⁻ sont associés aux ammoniums quaternaires du polymère.

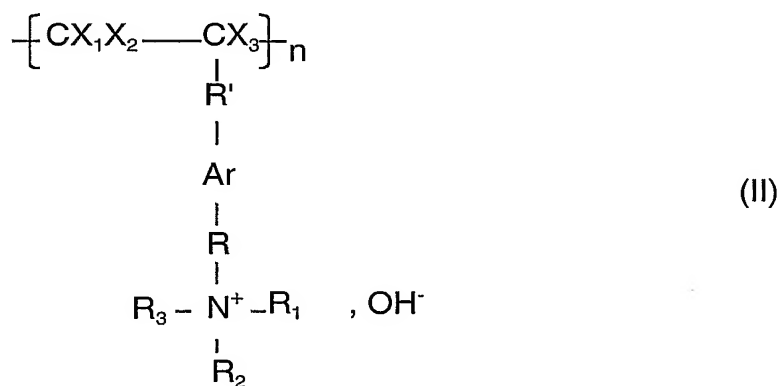
3. Pile selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère ayant la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,
- X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor et un alkyle ou un alkyle perfluoré,
- 5 - Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ et $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$, avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ de R étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
- R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles, aryles ou alkyles-aryles, identiques ou distincts,
- 10 - et n est un nombre entier.

4. Pile selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'élément conducteur d'ions hydroxydes est un polymère de formule générale (II) suivante :



dans laquelle:

- X_1 et X_2 sont chacun choisis parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore et le fluor,
- 15 - X_3 est choisi parmi le groupe comportant l'hydrogène, le chlore, le fluor, un alkyle et un alkyle perfluoré,
- Ar représente un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,

- R est choisi parmi $-\text{CH}_2-$ ou $-(\text{CF}_2)_{n1}-\text{CH}_2-$ avec $n1$ compris entre 1 et 10, le groupement alkyle $-\text{CH}_2-$ étant relié par une liaison covalente simple à l'azote de l'ammonium quaternaire,
 - R' est choisi parmi le groupe comprenant l'oxygène, le groupement $-\text{O}-\text{CF}_2$, et $-(\text{CF}_2)_{n2}-$ avec $n2$ compris entre 1 et 10,
 - R_1 , R_2 et R_3 sont respectivement des groupements alkyles, aryles ou alkyles-aryles, identiques ou distincts,
 - n est un nombre entier.
- 5 5. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'élément conducteur électronique est choisi parmi le groupe comprenant du carbone, du nickel, de l'argent, de l'or et du platine.
- 5 6. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'élément catalytique est choisi parmi le platine et l'argent.
7. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément catalytique est formé par l'élément conducteur électronique.
- 0 8. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'élément conducteur électronique étant le support de l'élément catalytique et de l'élément conducteur d'ions hydroxydes, il est sous la forme d'un tissu, d'une mousse, d'une poudre ou d'une grille.
- 5 9. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la conductivité ionique de la membrane solide (3) conductrice d'ions hydroxydes est supérieure ou égale à 0,005 S/cm.

10. Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que chaque électrode (2, 4) comporte une couche de diffusion (2b, 4b) de sorte que la couche active (2a, 4a) soit disposée entre la couche de diffusion (2a, 4b) et la membrane solide (3).

1/3

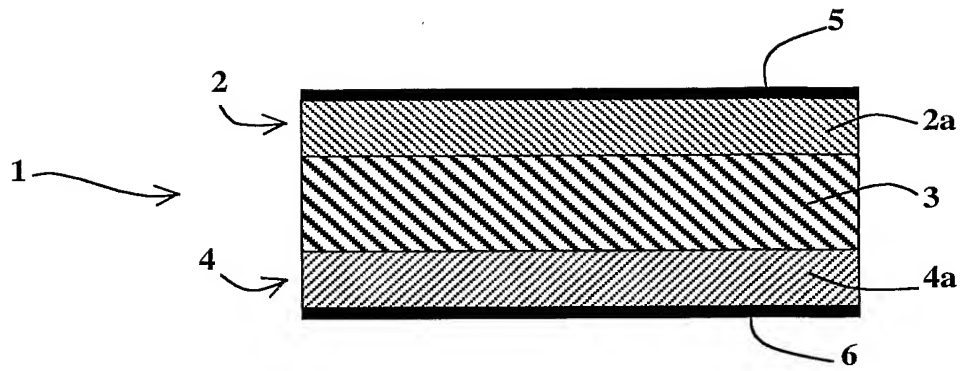


Fig. 1

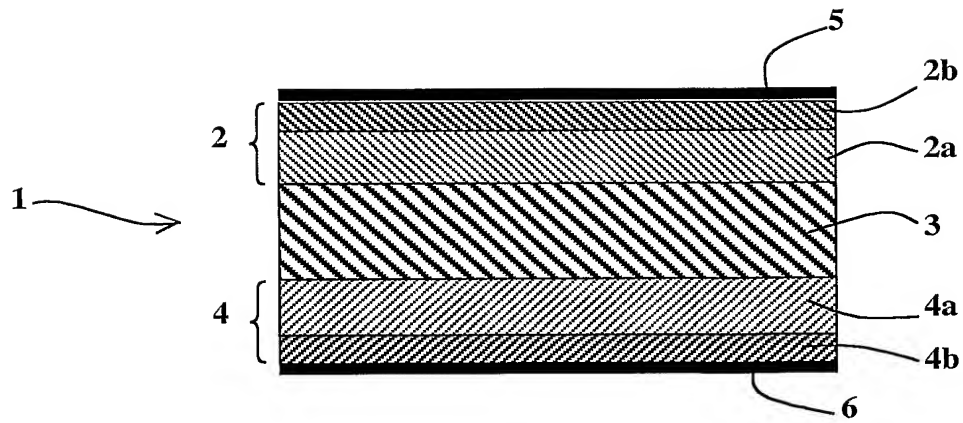


Fig. 2

2/3

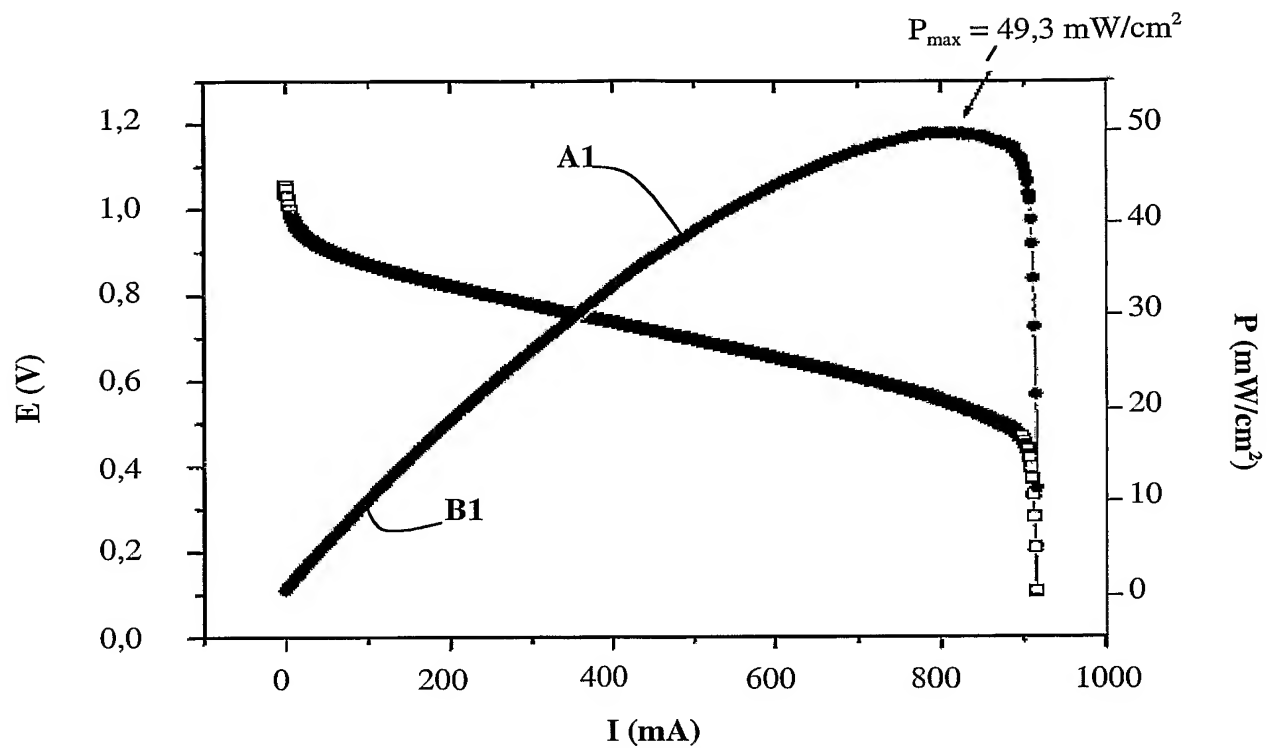


Fig. 3 (Art antérieur)

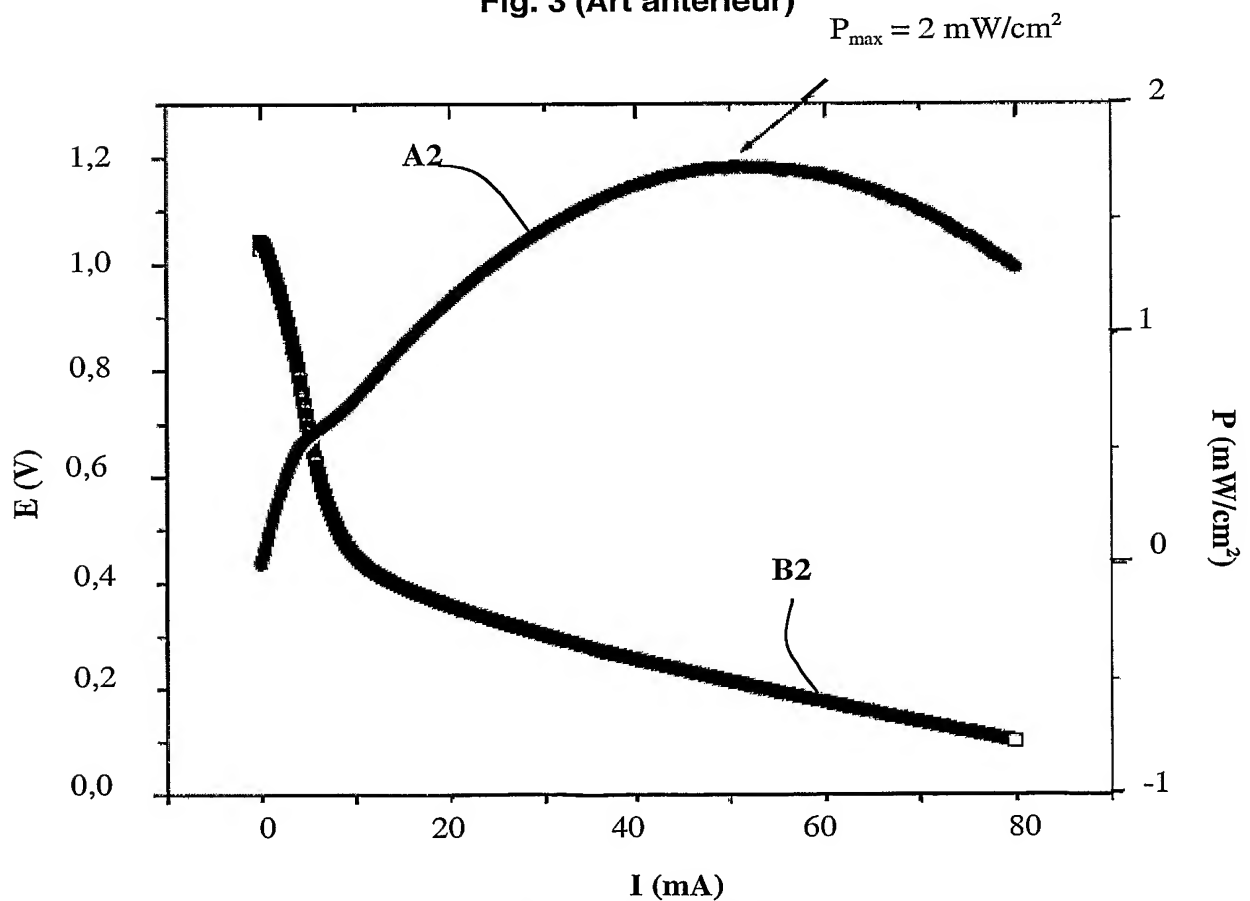


Fig. 4 (Art antérieur)

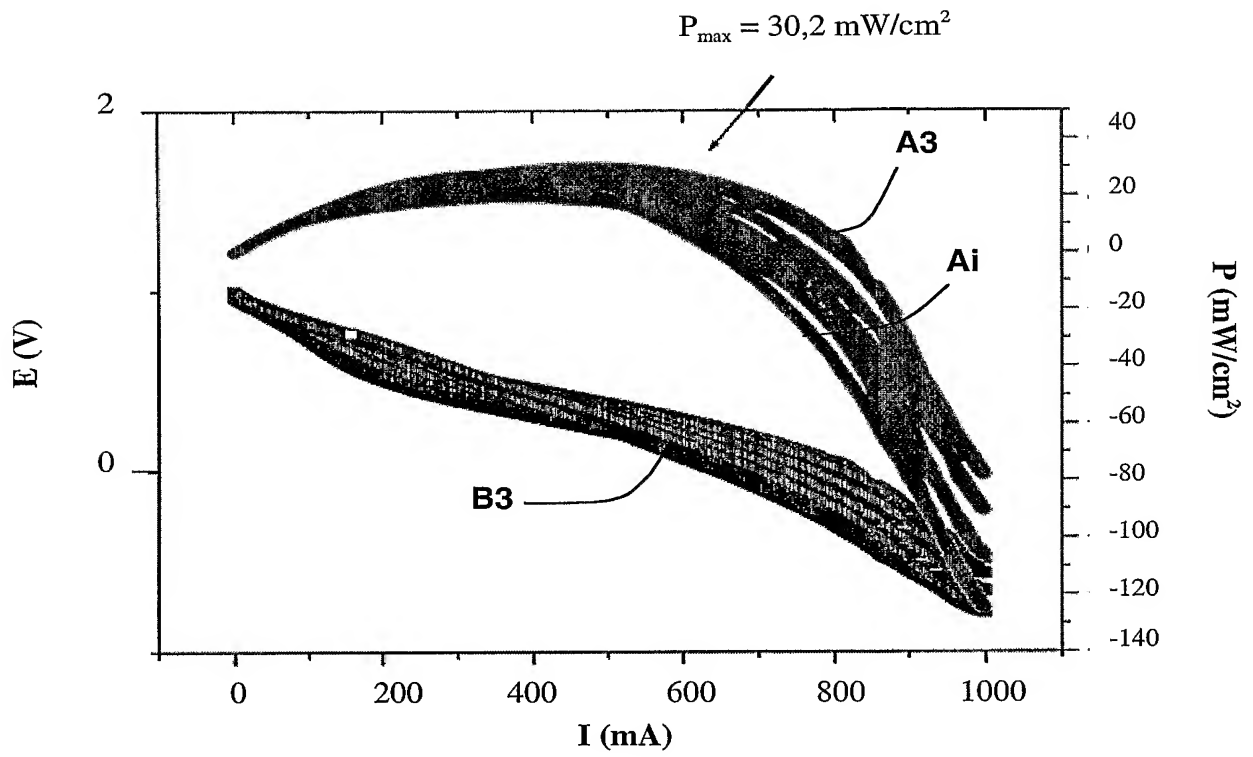


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01M4/86 H01M8/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | HERMAN H ET AL: "The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 218, no. 1-2, 1 July 2003 (2003-07-01), pages 147-163, XP004434452 ISSN: 0376-7388 the whole document | 1-9 |
| A | WO 03/017396 A (ENERGETICS ; SUBRAMANIAN T M IYER (US)) 27 February 2003 (2003-02-27) paragraph '0106! | 1-9 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2005

Date of mailing of the international search report

11/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,-
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003092

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | AGEL E ET AL: "Utilisation d'electrolyte solide polymere dans les piles a combustibles alcalines" ANNALES DE CHIMIE, MASSON, PARIS, FR, vol. 26, no. 4, July 2001 (2001-07), pages 59-68, XP004341614 ISSN: 0151-9107 the whole document | 1-9 |
| A | & AGEL E ET AL: "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 101, no. 2, 15 October 2001 (2001-10-15), pages 267-274, XP004318374 ISSN: 0378-7753 cited in the application the whole document ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003092

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| WO 03017396 | A | 27-02-2003 | US | 2002037446 A1 | 28-03-2002 |
| | | | WO | 03017396 A1 | 27-02-2003 |
| | | | US | 2003059655 A1 | 27-03-2003 |
| ----- | | | | | |

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M4/86 H01M8/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | HERMAN H ET AL: "The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimisation of the experimental conditions and characterisation" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 218, no. 1-2, 1 juillet 2003 (2003-07-01), pages 147-163, XP004434452 ISSN: 0376-7388 le document en entier | 1-9 |
| A | WO 03/017396 A (ENERGETICS ; SUBRAMANIAN T M IYER (US)) 27 février 2003 (2003-02-27) alinéa '0106! | 1-9 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Koessler, J-L

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | AGEL E ET AL: "Utilisation d'électrolyte solide polymère dans les piles à combustibles alcalines" ANNALES DE CHIMIE, MASSON, PARIS, FR, vol. 26, no. 4, juillet 2001 (2001-07), pages 59-68, XP004341614 ISSN: 0151-9107 le document en entier | 1-9 |
| A | & AGEL E ET AL: "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 101, no. 2, 15 octobre 2001 (2001-10-15), pages 267-274, XP004318374 ISSN: 0378-7753 cité dans la demande le document en entier | 1-9 |

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2004/003092

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (Janvier 2004)